ORSAY
Série A
N°d Ordre:1465

SUJET DE LA THESE

ETUDE DES FACTEURS RESPONSABLES DE LA CATALYSE DES REACTIONS NUCLEOPHILES PAR LES MICELLES CATIONIQUES

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la thèse de Doctorat ès-sciences Physiques enregistrée au C.N.R.S. sous le numéro: A.O. 11 378

LAPINTE Claude

soutenue le 25 avril 1975 à l UNIVERSITE DE PARIS-SUD
Centre d Orsay

devant le Jury:

MM. H. KAGAN
R. CORRIU
F. COUSSEMANT
J. MATHIEU
Mme P. VIOUT

ORSAY
Série A
N°d Ordre:1465

SUJET DE LA THESE

ETUDE DES FACTEURS RESPONSABLES DE LA CATALYSE DES REACTIONS NUCLEOPHILES PAR LES MICELLES CATIONIQUES

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la thèse de Doctorat ès-sciences Physiques enregistrée au C.N.R.S. sous le numéro: A.O. 11 378

LAPINTE Claude

soutenue le 25 avril 1975 à l UNIVERSITE DE PARIS-SUD
Centre d Orsay

devant le Jury:

MM. H. KAGAN
R. CORRIU
F. COUSSEMANT
J. MATHIEU
Mme P. VIOUT

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tetrahedron Letters No. 28, pp 2401 - 2404, 1974. Pergamon Press. Printed in Great Britain.

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ANION SUR LA CATALYSE MICELLAIRE DES REACTIONS NUCLEOPHILES ANIONIQUES.

Claude LAPINTE et PAULETTE VIOUT

Groupe de Recherche n° 12, C.N.R.S. 2 à 8, rue H.Dunant ; 94. THIAIS, France

(Received in France 22 May 1974; received in UK for publication 29 May 1974)

Nous avons précédemment étudié l'effet des micelles cationiques sur les vitesses relatives de réactions compétitives du type S_N1 - S_N2 et S_N2-E_2. Les résultats de cette étude ont été interprétés notamment par une diminution de l'activité de l'eau et une augmentation de l'activité des ions HO^- dans le milieu micellaire (1, 2). L'augmentation de l'activité des ions HO^- serait due à une désolvatation, du moins partielle, de l'anion dans la couche de Stern, accompagnée d'une association avec le groupe ammonium quaternaire des micelles cationiques, sous forme de paire d'ions très réactive (3) :

$$\text{I.} \quad HO^-...(HOH)_n + -\overset{|}{\underset{|}{N^+}}- \rightleftharpoons HO^-...(HOH)_m, -\overset{|}{\underset{|}{N^+}}- + (n-m)\ HOH$$

La position de l'équilibre I dépend, entre autres, des interactions de HO^-, d'une part avec les molécules d'eau, d'autre part avec les groupes ammonium quaternaire. Lorsqu'on remplace HO^- par un autre anion, la position de l'équilibre correspondant doit donc être différente de celle de I. A l'appui de cette hypothèse, on peut citer de récents travaux sur l'inhibition de la catalyse micellaire de réactions d'hydrolyse alcaline par les sels. Celle-ci a été interprétée par une interaction entre les anions des sels avec les groupes cationiques des micelles. Ces anions, chimiquement inertes, remplaceraient les anions nucléophiles dans la couche de Stern (1). L'association compétitive des cations ammonium quaternaire avec les anions présents est représentée par l'équilibre II:

$$\text{II}^{\bullet\bullet}. \quad X^-...(HOH)_n + A^-, -\overset{|}{\underset{|}{N^+}}- \rightleftharpoons X^-, -\overset{|}{\underset{|}{N^+}}- + A^-...(HOH)_m + (n-m)\ HOH$$

X^- = anion nucléophile ; A^- = anion du sel chimiquement inerte.

Les auteurs ont constaté que l'effet inhibiteur est d'autant plus important que l'anion minéral du sel est plus gros et que sa densité de charge est plus faible (4). Ce phénomène peut être interprété par l'effet de la solvatation des anions sur la position de l'équilibre II : moins l'anion A^- est solvaté par l'eau, plus son association avec l'ammonium quaternaire est favorisée, et on sait qu'un anion est d'autant moins fortement associé à l'eau qu'il est plus gros et que sa densité de charge est faible (5). De plus, ces travaux ont montré que les sels dont l'anion est organique inhibent encore davantage les réactions considérées, vraisemblablement par suite des interactions hydrophobes qui augmentent considérablement l'association de cet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548111_0027

anion avec les cations ammonium quaternaire (6).

D'après ces observations, on doit s'attendre à ce que la catalyse des réactions nucléophiles anioniques par les micelles cationiques croisse avec la dispersion de la charge du nucléophile et avec son aptitude à former des liaisons hydrophobes. Ainsi, l'effet catalytique devrait augmenter, avec la nature de l'anion, dans l'ordre : $HO^- < CN^- < C_6H_5O^-$. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons comparé l'effet catalytique du CTAB, $[CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3]Br^-$, sur la réaction d'hydrolyse alcaline de l'acétate de p-nitrophényle (1) et sur la réaction des ions CN^- (2) et phénate (3) avec ce même ester.

(1) $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C_6H_4-pNO_2 + HO^- \longrightarrow CH_3-CO_2H + p\text{-}NO_2-C_6H_4-O^-$

(2)••• $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C_6H_4-pNO_2 + CN^- \rightleftharpoons CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CN + p\text{-}NO_2-C_6H_4-O^-$

(3)••• $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C_6H_4-pNO_2 + X-C_6H_4-O^- \rightleftharpoons CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C_6H_4-X + p\text{-}NO_2 - C_6H_4O^-$

TABLEAU I

	$10\ k\ M^{-1}\ sec^{-1}$		
NUCLEOPHILES	HO^-	CN^-	$C_6H_4O^-$
eau	13 ± 0,5	5 ± 0,5	7 ± 0,5
CTAB $10^{-2}M$	44 ± 1	140 ± 5	360 ± 10
k_{CTAB}/k_{eau}	3 ± 0,5	28 ± 5	52 ± 5
Tampon carbonate-bicarbonate 20/80, $2.10^{-2}M$; t°=20°C.			

Les résultats portés dans le Tableau I sont conformes à nos prévisions : la catalyse est environ respectivement 8 et 20 fois plus importante avec les ions cyanure et les ions phénate qu'avec les ions HO^-. La position de l'équilibre II semble effectivement jouer un rôle important dans la catalyse micellaire.

Par ailleurs, l'équation de vitesse de la réaction effectuée dans le milieu micellaire permet de mettre en évidence les facteurs de la catalyse liés à la nature du réactif nucléophile :

$$v = k_{X^-_s}\ [ester]_e\ [X^-_s] + k_{X^-_p}\ [ester]_m\ [X^-_p]$$

les indices e et m correspondent respectivement à l'eau et à la phase micellaire,

X_s^- désigne l'anion solvaté par l'eau et X_p^- l'anion associé à l'ammonium quaternaire sous forme de paire d'ions.

On a montré que, pour des concentrations identiques aux nôtres ([ester]= 5.10^{-5}M et [tensio-actif] = 10^{-2}M), la proportion d'acétate de p-nitrophényle incorporée dans les micelles est d'environ 95 % (7), et comme, de plus $k_{X_s^-} < k_{X_p^-}$, l'équation ci-dessus peut alors être simplifiée en négligeant la réactivité à l'extérieur de la phase micellaire :

$$v = k_{X_p^-} [\text{ester}]_m [X_p^-]$$

La constante de vitesse déterminée expérimentalement est donc de la forme :

$$k_{exp.} = k_{X_p^-} [X_p^-]$$

Si on appelle F la fraction molaire de nucléophile X^- associé aux cations ammonium quaternaire on obtient :

$$k_{exp.} = k_{X_p^-} F [X^-]_{totale} \quad \text{avec} \quad F = [X_p^-]/([X_p^-] + [X_s^-])$$

D'après cette expression de $k_{exp.}$ la catalyse dépend de deux facteurs, la réactivité intrinsèque de la paire d'ions, $k_{X_p^-}$, et de la proportion d'anions associés au tensio-actif, représentée par F, qui augmente avec K, constante de l'équilibre II.

Dans le but de préciser les effets des micelles sur la réactivité des anions, $k_{X_p^-}$, nous avons étudié l'activité catalytique du CTAB sur la réaction de l'acétate de p-nitrophényle avec une série d'anions de structure voisine, comme les phénates substitués. Pour tous les anions phénate considérés, les forces hydrophobes doivent être de même importance, par suite de la présence du noyau aromatique, et l'association de ces anions avec les micelles varie vraisemblablement peu : la valeur de F peut donc être considérée comme approximativement constante d'un anion à l'autre.

TABLEAU II

Conditions expérimentales	$10\ k\ M^{-1}\ sec^{-1}$				
	X = p-CH_3O	X = H	X = p-Cl	X = m-Cl	X=dichloro-2,4
eau	20 ± 1	7 ± 0,5	3 ± 0,1	1,7 ± 0,1	0,34 ± 0,05
CTAB 10^{-2} M	1280 ± 50	360 ± 10	143 ± 5	69 ± 2	2,46 ± 0,5
k_{CTAB}/k_{eau}	64 ± 5	52 ± 3	48 ± 3	40 ± 3	7 ± 1
Tampon : carbonate-bicarbonate 20/80, 2 x 10^{-2} M ; t° = 20°C					

Les résultats consignés dans le Tableau II montrent que, dans l'eau, la réactivité est d'environ 60 fois plus faible pour X = 2,4-dichloro que pour X = CH_3O alors que, dans le milieu micellaire, la réactivité décroît de 500 fois dans les mêmes conditions. Autrement dit, l'effet catalytique du CTAB qui est de 64 dans le cas du p-méthoxyphénate

décroît avec la densité de la charge pour n'être plus que de 7 dans le cas du 2,4 dichlorophénate. Nos résultats indiquent que l'effet de la localisation de la charge sur la réactivité de l'anion se manifeste de façon plus notable dans la phase micellaire que dans l'eau, ce qui peut s'expliquer comme suit. On sait que, pour une série d'anions de structure voisine comme les phénates substitués, plus la densité de charge est grande sur l'atome d'oxygène, plus l'énergie libre de l'anion est grande, mais aussi plus il est énergiquement solvaté par liaisons hydrogène dans l'eau (8). Par conséquent, la solvatation qui augmente avec la densité de charge nivelle les différences d'énergie des divers anions ; inversement, la désolvatation qui accompagne la formation d'une paire d'ions lâche, entre le groupe cationique du tensio-actif et le nucléophile, augmenterait la différence d'énergie libre entre les anions; ainsi la réactivité serait d'autant plus augmentée que la densité de charge sur l'atome d'oxygène est plus grande. Il est alors logique que l'effet des micelles cationiques sur une série de réactions nucléophiles soit d'autant plus important que la charge sur l'anion est plus grande.

En conclusion, nos résultats montrent que la catalyse des réactions nucléophiles anioniques par les micelles cationiques dépend de la nature de l'anion. Elle est d'autant plus importante que l'anion est plus associé à la phase micellaire et cette association augmente avec la dispersion de la charge de l'anion et son aptitude à former des liaisons hydrophobes. En outre, l'association de l'anion avec les ammoniums quaternaires des micelles exalte la réactivité de l'anion, et cela d'autant plus que la densité de charge sur l'atome électronégatif est grande.

Il faut noter que cette interprétation qualitative de la catalyse des réactions nucléophiles anioniques par les micelles cationiques fait intervenir des différences d'énergie uniquement dans l'état initial.

Nous remercions vivement Mlle TCHOUBAR pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour tous les conseils qu'elle nous a prodigués.

(1) C. LAPINTE et P. VIOUT, Tetrahedron Letters, 1972, 4221.
(2) C. LAPINTE et P. VIOUT, Tetrahedron Letters, 1973, 1113.
(3) J. UGELSTAD, T. ELLINGSEN et A. BERGE, Acta Chem. Scand., 1966, 20, 1953.
(4) C.A. BUNTON et L. ROBINSON, J. Org. Chem., 1969, 34, 773.
(5) C.A. KRAUS, J. Chem. Ed., 1958, 324.
(6) C.A. BUNTON, Reaction Kinetics in Micelles, Plenum Press, New-York-London, 1973, 78.
(7) G. MEYER, Tetrahedron Letters, 1972, 4581.
(8) R.T. MELVER Jr., J.H. SILVERS, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 8464.

(•) - Il faut noter que, dans le cas de réactions nucléophiles anioniques catalysées par les micelles cationiques, il existe toujours, même en l'absence de sel, une compétition entre l'association des contre-ions des micelles, les anions du tampon et les anions nucléophiles avec le groupe ammonium quaternaire.
(••) - Pour simplifier l'écriture, nous négligeons ici la solvatation des paires d'ions par l'eau.
(•••)- Un gros excès de phénate et de cyanure a été utilisé pour déplacer totalement la réaction réversible vers la droite. Les mesures ont été effectuées dans des conditions de pseudo-premier ordre.

Tetrahedron Letters No. 38, pp 3439 - 3442, 1974. Pergamon Press. Printed in Great Britain.

ETUDE DES EFFETS DES MICELLES CATIONIQUES SUR L'ETAT INITIAL ET L'ETAT DE TRANSITION DE REACTIONS NUCLEOPHILES ANIONIQUES

Claude LAPINTE et Paulette VIOUT

Groupe de Recherche n° 12, C.N.R.S., 2 à 8 rue H. Dunant, 94 - Thiais France

(Received in France 12 June 1974; received in UK for publication 16 August 1974)

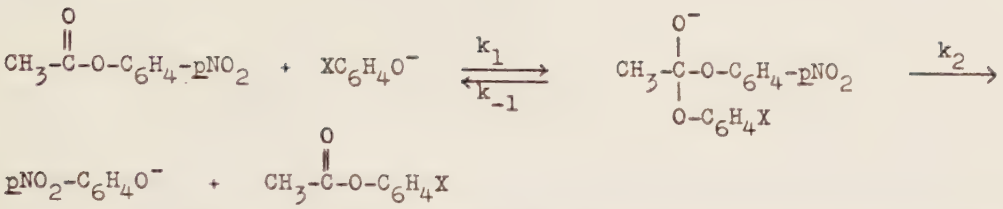
Nous avons précédemment interprété les effets catalytiques des micelles cationiques sur les réactions nucléophiles anioniques, notamment par une augmentation de la réactivité de l'anion due à sa désolvatation et à son association avec les cations des tensioactifs, ces associations pouvant être plus ou moins importantes selon la structure de l'anion (1,2). Cette interprétation repose sur une augmentation d'énergie libre de l'état initial de la réaction, alors que la catalyse micellaire avait été antérieurement attribuée à une stabilisation électrostatique de l'état de transition (3). Nous avons donc cherché à séparer les effets micellaires sur les énergies libres de l'état initial et de l'état de transition, afin de déterminer leur importance relative.

La position de l'état de transition sur le chemin réactionnel, pour des réactions nucléophiles, a pu être appréciée grâce à une corrélation de type Brönsted (4), établie par Bruice et Lapinsky, entre la réactivité de l'anion A^- et le pK_a de l'acide conjugué AH (5).

$$\log k_{A^-} = \log G + \beta_N pK_a$$

G et β_N sont des paramètres caractéristiques d'une réaction pour une famille d'anions, dans des conditions de température et de solvant bien définies. La valeur de β_N mesure la sensibilité de la réaction à la basicité du nucléophile, dans un milieu donné, et elle donne une indication sur le degré d'avancement de la réaction dans l'état de transition (6). Des travaux récents ont montré que β_N augmente lorsqu'on remplace l'eau par un mélange eau-solvant aprotique dipolaire et ils ont permis ainsi de discuter l'effet de la solvatation sur l'état de transition (7). Partant de ces données, il paraissait probable que la variation de β_N, lorsqu'on passe de l'eau aux milieux micellaires, nous donnerait des indications sur l'effet des micelles cationiques au niveau de l'état de transition.

Nous avons donc étudié la réaction de l'acétate de p-nitrophényle avec la série des anions phénate substitués, dans l'eau, en présence et en absence d'un tensio-actif cationique, le CTAB, $\left[CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3\right]\ Br^-$, aux concentrations micellaires (10^{-2} M).



Les mesures ont été effectuées dans un tampon carbonate-bicarbonate de sodium 20/80 ($c = 2.10^{-2}$ M, pH = 9,56) à 20°C, dans des conditions de pseudo-premier ordre, en suivant l'apparition du p-nitrophénate à 400 nm. (*)

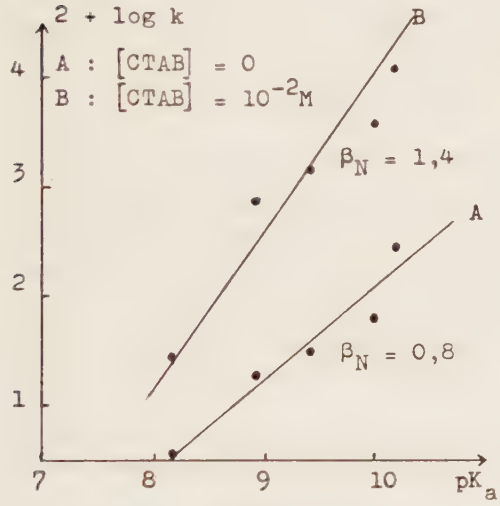


Fig. I

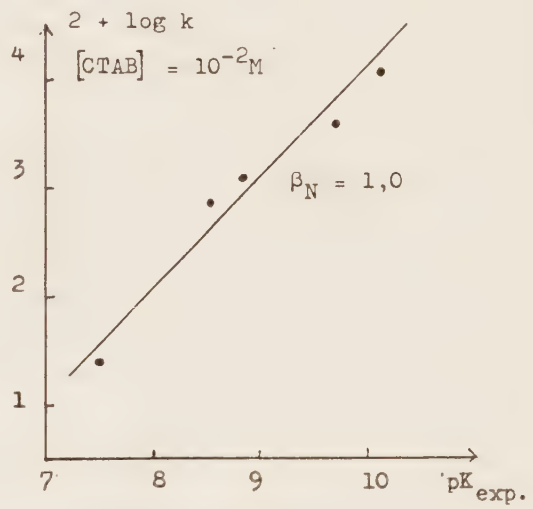


Fig. II

Sur la figure I, nous avons porté les valeurs de log k_A^- en fonction du pK_a du phénol correspondant, k_A^- représentant les constantes de vitesse de second ordre, en absence de CTAB (courbe A) et en présence de CTAB (courbe B). Dans l'eau, il est admis que la formation de l'intermédiaire tétraèdrique est l'étape déterminante : $k_A^- = k_1$. Comme l'intermédiaire tétraèdrique est presque symétrique, l'effet des micelles sur k_{-1} et k_2 doit être à peu près le même. On peut donc admettre que la présence de micelles ne change pas l'étape lente de la réaction.

Les valeurs de β_N ont été jusqu'ici essentiellement déterminées pour des réactions effectuées dans l'eau. Or, la basicité du nucléophile et, par conséquent, l'acidité de l'acide conjugué varient avec le milieu. Lorsqu'on effectue la réaction en présence de micelles, il faut comparer les constantes de vitesse et les constantes d'ionisation de l'acide conjugué du nucléophile dans le même milieu micellaire.

En présence d'ions HO^-, les phénols s'ionisent suivant l'équilibre :

$$ArOH + HO^- \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} ArO^- + H_2O$$

$$\text{et } K = \frac{[ArO^-]\,[H_2O]}{[ArOH]\,[HO^-]} \cdot \frac{\gamma_{ArO^-}\,\gamma_{H_2O}}{\gamma_{ArOH}\,\gamma_{HO^-}}$$

Dans l'eau, l'activité des ions HO^- est reliée à celle des ions H^+ par la constante d'autoprotolyse K_W, ce qui conduit à

$$pK = -\log \frac{[ArO^-]}{[ArOH]} - \log \frac{\gamma_{ArO^-}\,a_{H^+}}{\gamma_{ArOH}} - pK_W = +pK_a - pK_W$$

Le pK_a, grandeur thermodynamique, garde la même valeur, pour un acide donné, quel que soit le milieu. La spectrophotométrie U.V. permet de calculer $\log \frac{[ArO^-]}{[ArOH]}$ et, par conséquent, d'en déduire

$$\log \frac{\gamma_{ArO^-}\,a_{H^+}}{\gamma_{ArOH}} = -pK_a - \log \frac{[ArO^-]}{[ArOH]}$$

Le terme des activités reflète les interactions du milieu, ici l'environnement micellaire, sur les entités présentes ArOH, ArO^-, H_2O, HO^-, H_3O^+. Dans les micelles, les entités ArO^- et ArOH sont localisées dans un micro-environnement où on ne peut pas atteindre la concentration des ions HO^- et H^+. Les variations des activités de HO^-, H_3O^+, H_2O avec le changement de milieu ne sont donc pas connues mais restent sensiblement constantes lorsqu'on passe d'un phénol à un autre. A partir de la variation de $\log \frac{\gamma_{ArO^-}\,a_{H^+}}{\gamma_{ArOH}}$, on peut alors définir une échelle de pK expérimentaux déterminant les différences d'acidité des phénols dans le milieu micellaire :

$$\log\left(\frac{\gamma_{ArO^-}\,a_{H^+}}{\gamma_{ArOH}}\right)_{mic.} - \log\left(\frac{\gamma_{ArO^-}\,a_{H^+}}{\gamma_{ArOH}}\right)_{eau} = -\log\left(\frac{[ArO^-]}{[ArOH]}\right)_{mic.} + \log\left(\frac{[ArO^-]}{[ArOH]}\right)_{eau}$$

$$pK_{exp.} = pK_a - \log\left(\frac{[ArO^-]}{[ArOH]}\right)_{mic.} + \log\left(\frac{[ArO^-]}{[ArOH]}\right)_{eau}$$

Dans le tableau ci-dessous sont consignées les valeurs de $pK_{exp.}$ ainsi défini pour les phénols considérés.

X	CH_3O-4	H	Cl-4	Cl-3	dichloro-2,4
pK_a	10,2	10,0	9,42	8,93	8,17
$pK_{exp.}$	10,1	9,7	8,84	8,51	7,50

Ces résultats montrent que les effets de substituant sur les acidités des

phénols sont plus grands dans le milieu micellaire que dans l'eau (**).

Sur la figure II, nous avons porté log k_A^- pour les réactions effectuées en présence de CTAB en fonction des $pK_{exp.}$ des phénols dans ce milieu. La valeur de β_N est alors de 1,0, proche de la valeur déterminée dans l'eau. La différence entre 1,4 et 1,0 est due uniquement à la variation d'acidité des phénols (pK_a - $pK_{exp.}$). Ainsi, la catalyse micellaire serait provoquée par une déstabilisation de l'état initial plus grande que l'effet éventuel sur l'état de transition, ainsi que nous l'avions déjà proposé (2).

Le degré d'avancement de la réaction dans l'état de transition a été défini par le rapport $\beta_N/\beta_{N\ max.}$, en faisant une analogie entre un équilibre où le transfert de la charge est total et l'équilibre entre l'état initial et l'état de transition de l'étape lente pour une réaction où ce transfert est partiel (8). La valeur maximum de β_N a été évaluée à 1,7 (8) en portant les valeurs de log K' en fonction des pK_a des phénols, pour les équilibres :

$AcIm^+ + ArO^- \underset{}{\overset{K'}{\rightleftharpoons}} AcOAr + Im$ (Im = imidazole, Im^+ = cation imidazolium)

Quand on passe de l'eau au milieu micellaire, l'augmentation de β_N est faible (1,0 - 0,8 = 0,2) et ne peut être attribuée avec certitude à un plus grand degré d'avancement de la réaction dans l'état de transition. Il est probable que les micelles cationiques provoquent une variation de $\beta_{N\ max.}$ dans le même sens que celle que nous avons observée sur β_N et que nous nous proposons d'évaluer. Dès à présent il semble vraisemblable d'admettre que le rapport $\beta_N/\beta_{N\ max.}$ change peu quand on passe de l'eau au milieu micellaire et que, par conséquent, les effets des micelles cationiques sur les réactions nucléophiles étudiées sont faibles au niveau de l'état de transition.

Nous remercions vivement Melle TCHOUBAR et Mme LALOI pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec elles.

(*) Les constantes de vitesse de second ordre k_A^- ont été calculées à partir de la pente de la droite obtenue en portant la constante de vitesse de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration en ions phénate (9).

(**) Notons qu'il n'est pas possible de comparer les valeurs des acidités des phénols dans l'eau et dans le milieu micellaire puisque, dans ce dernier cas, elles ne sont connues qu'à une constante près correspondant à la variation de l'activité du proton entre l'eau et le milieu micellaire.

(1) C. LAPINTE et P. VIOUT, Tetrahedron Lett., 1973, 1113.
(2) C. LAPINTE et P. VIOUT, Tetrahedron Lett., en cours de publication.
(3) R.B. DUNLAP et E.H. CORDES, J.amer.chem.Soc., 1968, 90, 4395.
(4) J.N. BRONSTED et K. PEDERSEN, Z.Phys.Chem., 1924, 108, 185.
(5) T.C. BRUICE et R. LAPINSKY, J.amer.chem.Soc., 1958, 80, 2265.
(6) W.P. JENCKS, Catalysis in Chemistry and Enzymology, Mc Graw-Hill, N.Y., 1969, p. 81.
(7) L.J. STANGELAND, L. SENATORE et E. CUIFFARIN, J.Chem.Soc. Perkin II, 1972, 852.
(8) J. GERSTEIN et W.P. JENCKS, J.amer.chem.Soc., 1964, 86, 4655.
(9) W.P. JENCKS et J. CARRIUOLO, J.biol.Chem., 1959, 234, 1272.